



In the United States Patent and Trademark Office

Applicants: N. Breuer et al

Attorney Docket: R 39573

Patent Application  
Serial No: 10/025,614

Filed: December 26, 2001

For: Fuel Cell

Transmittal of Certified Copy

Honorable Commissioner of  
Patent and Trademarks  
Washington, D. C. 20231

Dear Sir:

Attached please find the certified copy of the German application  
from which priority is claimed for this application.

Country: Germany  
Application Number: 100 65 009.0  
Filing Date: December 23, 2000

Respectfully submitted,

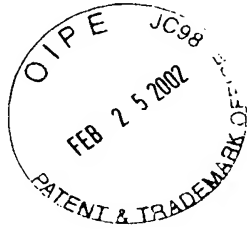
Walter Ottesen  
Reg. No. 25,544

Walter Ottesen  
Patent Attorney  
P.O. Box 4026  
Gaithersburg, Maryland 20885-4026

Phone: (301) 869-8950

Date: February 19, 2002

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 100 65 009.0

**Anmeldetag:** 23. Dezember 2000

**Anmelder/Inhaber:** ROBERT BOSCH GMBH, Stuttgart/DE

**Bezeichnung:** Brennstoffzelle

**IPC:** H 01 M 8/02

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 18. Dezember 2001  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
**Der Präsident**  
Im Auftrag

Ebert

Anmelderin:

Robert Bosch GmbH  
Postfach 30 02 20  
70442 Stuttgart

"Brennstoffzelle"

Die Erfindung betrifft eine Brennstoffzelle nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1.

Stand der Technik

Eine Brennstoffzelle ist eine elektrochemische Zelle, die kontinuierlich die chemische Energie eines Brennstoffs in elektrische Energie umwandeln kann. Die für die Reaktionen erforderlichen chemischen Verbindungen werden der Brennstoffzelle dabei von Außen meist in gasförmigem Zustand zugeführt. Eine Einteilung verschiedener Brennstoffzellentypen erfolgt im Allgemeinen aufgrund der unterschiedlichen Betriebstemperaturen, wobei bekannte Systeme im Niedertemperaturbereich als Polymer-Elektrolyt-Membranbrennstoffzellen bezeichnet werden.

Der prinzipielle Aufbau dieser Zellen umfasst zwei Elektroden, einen Elektrolyt sowie das Zellgehäuse. Eine dieser Elektroden dient als Kathode, an der ein Stoff elektrochemisch reduziert wird, während die andere Elektrode dementsprechend die Anode darstellt. Hier wird eine zweite Verbindung elektrochemisch oxidiert. Zwischen den Elektroden befindet sich der Elektrolyt, der ein elektronischer Isolator ist, um einen Kurzschluss zu vermeiden, zugleich aber einer Ionen-Leitung zugänglich sein muss. Das Zellgehäuse dient

neben der Abdichtung der Brennstoffzelle auch zur Ableitung des nutzbaren elektrischen Stroms sowie als Verteilerstruktur für die Reaktionsgase.

Die Zuführung der Gase in die Brennstoffzelle erfolgt in der Form, dass sie den jeweiligen Leistungsanforderungen an die Brennstoffzelle entspricht, da mit dem Transport der Gase ein Energieverbrauch, beispielsweise für Kompressoren, Verdichter, Thermostatisierung, usw. verbunden ist, der den Wirkungsgrad des Brennstoffzellensystems erheblich beeinflusst. Insbesondere für Wasserstoff, der entweder über eine Reformierungseinheit hergestellt oder aus einem Speichersystem zur Verfügung gestellt wird, ist dies von Bedeutung.

Falls bei dem Betrieb einer Brennstoffzelle Leistungsspitzen auftreten, das heißt in sehr kurzer Zeit der Umsatz der Gase in der Zelle erhöht werden muss, kann es zu einer Verarmung der Gase in der Gasverteilungsstruktur kommen, so dass die Brennstoffzelle nicht die erforderliche Leistung liefern kann.

Als ein Nebeneffekt werden am Gaseinlass der Brennstoffzelle höhere Stromdichten als am Gasauslass auftreten, was mit unterschiedlich hoher Wärmeentwicklung verbunden ist und lokal auch zu einem thermischen Versagen der Membran führen kann. Man spricht in diesem Fall von sogenannten "burn-holes".

In bestehenden Brennstoffzellen wird versucht, diesem Effekt entgegenzuwirken, indem auf der Kathodenseite ein Überschuss an Sauerstoff bzw. Luft das heißt mehr als gemäß eines stöchiometrischen Umsatzes mit Wasserstoff erforderlich ist, durch die Brennstoffzellen geleitet wird. Für die Anodenseite kann dies nicht in ähnlicher Weise durchgeführt werden, da aufgrund begrenzter Speicher für den Brennstoff die

Betriebsdauer herabgesetzt sowie die Betriebskosten ansteigen würden, die wesentlich durch die Bereitstellung des Brennstoffs bestimmt werden.

Weiterhin sind Brennstoffzellensysteme bekannt geworden die mit einem zweiten Energiewandler, beispielsweise in Form von Batterien oder Kondensatoren ausgestattet sind und bei Leistungsspitzen gewissermaßen als Puffer wirken. Nachteilig wirken sich hierbei die größere Komplexität des Wärmesystems, der erhöhte Volumenbedarf, ein vergrößerter Regelungsaufwand sowie nicht zuletzt höhere Systemkosten aus.

#### Vorteile der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, dem gegenüber eine Brennstoffzelle vorzuschlagen, bei der das kurzfristige Absinken der Brennstoffzellenleistung bei erhöhten Leistungsanforderungen an das System reduziert oder nach Möglichkeit ganz vermieden wird.

Diese Aufgabe wird ausgehend von einer Brennstoffzelle der einleitend genannten Art durch die kennzeichnenden Merkmale des Anspruchs 1 gelöst.

Durch die in den Unteransprüchen genannten Maßnahmen sind vorteilhafte Ausführungen und Weiterbildungen der Erfindung möglich.

Dementsprechend zeichnet sich eine erfindungsgemäße Brennstoffzelle dadurch aus, dass ein interner Brennstoffspeicher innerhalb des Zellengehäuses vorgesehen ist. Mit Hilfe eines solchen internen Brennstoffspeichers steht im Falle erhöhter Leistungsanforderungen nahezu ohne Zeitverzug eine ausreichende Brennstoffmenge für die elektrochemische Umsetzung an der Anode zur Verfügung, so dass ein Leistungsabfall der Brennstoffzelle zuverlässig

vermieden werden kann. Der interne Brennstoffzellenspeicher dient als Puffer, bis die Brennstoffzufuhr entsprechend hochgeregelt werden kann. Der Brennstoffzellenspeicher kann während des normalen Brennstoffzellenbetriebs über die Brennstoffzufuhr gefüllt werden.

Vorteilhafterweise wird der erfindungsgemäße interne Brennstoffspeicher bei Brennstoffzellen vorgesehen, die zur Verteilung eines gasförmigen Brennstoffs Gasverteilerstrukturen an den Elektroden aufweisen. In diese Gasverteilerstrukturen kann in einer bestimmten Ausführungsform der Erfindung der erfindungsgemäße Brennstoffspeicher integriert werden.

Auf diese Weise ist die Integration eines erfindungsgemäßen Brennstoffzellenspeichers möglich, ohne dass das Volumen der Brennstoffzelle vergrößert oder der Gesamtaufbau in sonstiger Weise beeinträchtigt wird.

Zur Verwirklichung des Brennstoffzellenspeichers können sämtliche bislang bekannte und künftige Speichertechniken herangezogen werden.

So ist es beispielsweise in einer besonderen Ausführungsform der Erfindung denkbar, einen sogenannten Hydridspeicher, d.h. ein Speichermetall zu verwenden. Solche Speichermetalle sind insbesondere zur Speicherung von Wasserstoff bereits bekannt geworden. So werden beispielsweise in der Druckschrift US 5,840,440 entsprechende Metalllegierungen beschrieben. Neben den Legierungen mit verschiedenen Zusammensetzungen und unterschiedlichen Strukturen mit Nickel, Kobalt, Lanthanum etc., sind auch Reinelemente, wie Palladium als Speichermetalle verwendbar.

Bei der Verwendung von Speichermetall ergibt sich eine besonders vorteilhafte Ausführungsform der Erfindung dadurch,

dass das Speichermetall wenigstens bei einem Teil der Gasverteilerstruktur als Oberflächenbeschichtung aufgetragen wird. Durch diese Maßnahme lässt sich ein Brennstoffspeicher in bewährte Gasverteilerstrukturen ohne Änderung deren Bauform, insbesondere ohne geometrische Veränderung integrieren.

Hierbei kann das Material entweder auf der gesamten Gasverteilerstruktur oder in den sogenannten Kanalstrukturen erfolgen.

Die Beschichtung kann in Abhängigkeit der gewählten Verbindung auf verschiedenste Art erfolgen. Bei Metallen bieten sich Beschichtungsverfahren aus der Gasphase bzw. durch Sputtern oder sogenannte CVD-Verfahren an. Auch das Metallisieren mittels galvanischer Verfahren kann hierbei angewandt werden.

Daneben können bei reinen Metallen sowie bei Legierungen die Substanzen in Pulverform hergestellt werden, welches durch Aufsintern mit dem Trägermaterial verbunden wird. Bei alleiniger Beschichtung der Kanalstruktur besteht bei allen derzeit für Brennstoffspeicher bekannten Materialien die Möglichkeit, diese in die Kanäle der Gasverteilerstruktur zu verpressen.

Die Dicke der Beschichtungen kann dabei vergleichsweise gering ausfallen, da die Energiedichte in Form von Wasserstoff innerhalb der Materialien um einen Faktor bis zu 10.000 Mal höher liegen kann als in der reinen Gasphase. Es sind daher durchaus Schichten von < 500 nm, beispielsweise von 100 nm für die Speicherschicht bei einer Kanalhöhe von < 500 µm, z. B. von 200 µm durchaus ausreichend. Bei einer Kanalhöhe von 200 µm besitzt beispielsweise eine 100 nm dicke Speicherschicht wie oben angeführt bereits einen vielfach höheren Wasserstoff-Vorrat als die in der

Gasverteilerstruktur befindliche Gasphase.

Neben der Verwendung von Speicherbeschichtungen kommt auch eine strukturelle Ausprägung des Brennstoffspeichers in Frage. So sind beispielsweise auch sogenannte Kohlenstoff-Nanostrukturen, wie sogenannte "nanotubes", "nanoshells", "nanofibers", usw. in der Druckschrift US 5,653,951 beschrieben. Grundsätzlich können solche Kohlenstoffstrukturen ebenso wie auch sonstige bekannte oder künftige Speicherausbildungen erfindungsgemäß als interner Brennstoffspeicher Verwendung finden.

Neben der Integration des internen Brennstoffsspeichers in die Gasverteilerstruktur kommt auch eine Integration in die gasdurchlässige Elektrodenstruktur der Brennstoffzelle in Frage. In dieser Ausgestaltung liegt der bevorratete Brennstoff unmittelbar dort vor, wo er im Falle des oben angeführten erhöhten Bedarfs benötigt wird.

Auch eine Kombination der beiden vorgenannten Ausführungsbeispiele, d.h. die Ausbildung eines internen Brennstoffspeichers sowohl in der Gasverteilerstruktur als auch in der Elektrodenstruktur kann bei Bedarf verwendet werden, wodurch insgesamt die Speicherkapazität erhöht wird. Daneben können auch noch weitere zusätzliche interne Brennstoffspeicher vorgesehen werden.

Wesentlich bei der Erfindung ist der Umstand, dass durch den internen Brennstoffspeicher in der Brennstoffzelle selbst, das heißt unmittelbar am Ort der elektrochemischen Umsetzung eine ausreichende Brennstoffmenge bevorratet wird, mittels der einer etwaigen Brennstoffverarmung durch kurzzeitig erhöhten Leistungsbedarf vorgebeugt werden kann.

Besonders vorteilhaft wirkt sich aus, dass es im Falle von Leistungsspitzen zu Temperaturerhöhungen in der Zelle kommen



kann, welche die Freisetzung des gespeicherten Wasserstoffs beschleunigen. Da dieser Resorptionsprozess endotherm ist, kommt es gleichzeitig zu einer vorteilhaften Glättung des zeitlichen Temperaturprofils.

#### Ausführungsbeispiel

Ein Ausführungsbeispiel der Erfindung ist in der Zeichnung dargestellt und wird anhand der Figuren nachfolgend näher erläutert.

Im Einzelnen zeigen

- Fig. 1      ein prinzipiellen Aufbau einer Brennstoffzelle,
- Fig. 2      eine schematische Darstellung einer Gasverteilerstruktur einer Brennstoffzelle gemäß Fig. 1,
- Fig. 3      ein schematischer Querschnitt durch eine Gasverteilerstruktur mit erfindungsgemäßen Wasserstoffspeicher und,
- Fig. 4      eine Darstellung gemäß Figur 3 einer weiteren Ausführungsform einer Gasverteilerstruktur.

Figur 1 zeigt eine Brennstoffzelle 1 mit einem Zellgehäuse 2 an dessen Oberseite ein Brennstoffeinlass 3 sowie ein Lufteinlass 4 vorgesehen ist. An der Unterseite befinden sich zwei Gasauslässe 5, 6 über die die Abgas- bzw. die aus der elektrochemischen Reaktion des Brennstoffs mit Sauerstoff resultierenden Endprodukte abgeführt werden.

Im Inneren des Zellgehäuses 2 sind zwei Elektroden 7,8 durch einen Elektrolyten 9 voneinander getrennt angeordnet. Die Elektrode auf der Seite des Brennstoffeinlasses 3 stellt die Anode 7, die Elektrode auf Seiten des Lufteinlasses 4 die Kathode dar. Die Anode 7 und die Kathode 8 werden üblicherweise mit einem katalytischen Material versehen, um die elektrochemische Umsetzung des Brennstoffs zu beschleunigen.

Zur Verbesserung der Leistungsdichte der Brennstoffzelle werden Gasverteilerstrukturen 10, 11 eingesetzt, die die Aktivoberfläche der Elektroden 7, 8 vergrößern. Ein Beispiel für eine solche Gasverteilerstruktur 10 ist in Figur 2 dargestellt. Zwischen einem Gaseinlass 12 und einem Gasauslass 13 ist eine Kanalstruktur 14 in Mäanderform vorgesehen. Das Substrat 13 mit dieser Kanalstruktur 12 ist hierbei als flache Platte ausgebildet, auf der an einer Seite die Kanalstruktur 12 eingeformt ist. Die Gasverteilerstrukturen 10, 11 werden, wie besonders aus Figur 1 ersichtlich, mit ihrer strukturierten Seite an die Elektroden 7, 8 angefügt.

Erfindungsgemäß können nun die Wände der Kanalstruktur 14 mit einem Wasserstoffspeicher, beispielsweise durch Beschichtung mit einem wasserstoffspeichernden Material wie oben angeführt versehen werden. Hierdurch ist es möglich, in der Gasverteilerstruktur der Anode 7 eine solche Menge an Brennstoff, beispielsweise Wasserstoff zu bevorraten, die ausreicht, um den Bedarf bei Leistungsspitzen abzudecken. Die eingangs erwähnte Verarmung an Brennstoff mit den entsprechenden Leistungseinbrüchen wird dadurch zuverlässig vermieden.

In Figur 3 ist ein schematischer Querschnitt durch eine Gasverteilerstruktur 10 dargestellt, der beispielsweise entlang der Schnittlinie III in Figur 2 verlaufen kann.

Die Kanäle 16 sind hierbei deutlich als Rillen in dem Substrat 15 erkennbar. Sie sind mittels Stegen 17 voneinander getrennt. Der Gaseinlass 12 sowie der Gaseinlass 13 sind in den Figuren 3 und 4 angedeutet, obgleich sie bei einer Ausführungsform gemäß Figur 2 vor bzw. hinter der Darstellungsebenen von Figur 3 und 4 liegen. Es ist hierdurch jedoch veranschaulicht, wie der Gaseinlass bzw. der Gasauslass in die Kanalstruktur 14 bewerkstelligt werden kann.

○ In der Ausführungsform gemäß Figur 3 sind sowohl die Kanäle 16 als auch die Stege 17 mit einer Beschichtung 18, 19 versehen, die aus einem Speichermetall besteht. Diese Beschichtungen 18, 19 bilden somit den erfindungsgemäßen internen Wasserstoffspeicher.

Bei der Ausführungsform gemäß Figur 4 sind lediglich die Kanäle 16 mit einer Beschichtung 19 versehen die die Stege 17 im ursprünglichen Zustand belassen. Während die Ausführungsform gemäß Figur 3 einen größeren internen Wasserstoffspeicher ergibt, bietet die Ausführungsform gemäß Figur 4 den Vorteil, dass die Kontaktstelle zwischen der Elektrode und Gasverteilerstruktur 10, 11 nicht modifiziert wird und somit die Verbindung zwischen Elektroden 7, 8 und Gasverteilerstruktur 10, 11 in bewährter Weise hergestellt werden kann.

○ Anstelle der Beschichtungen 18, 19 können auch Kohlenstoffstrukturen wie oben angeführt oder sonstige bekannte oder künftige Formen von Wasserstoffspeichern angebracht werden.

Bezugszeichenliste:

- |    |                      |
|----|----------------------|
| 1  | Brennstoffzelle      |
| 2  | Zellengehäuse        |
| 3  | Brennstoffeinlass    |
| 4  | Luftteinlass         |
| 5  | Gasauslass           |
| 6  | Gasauslass           |
| 7  | Anode                |
| 8  | Kathode              |
| 9  | Elektrolyt           |
| 10 | Gasverteilerstruktur |
| 11 | Gasverteilerstruktur |
| 12 | Gaseinlass           |
| 13 | Gasauslass           |
| 14 | Kanalstruktur        |
| 15 | Substrat             |
| 16 | Kanal                |
| 17 | Stege                |
| 18 | Beschichtung         |
| 19 | Beschichtung         |

Ansprüche:

1. Brennstoffzelle (1) mit einem Zellgehäuse (2), in dem zwei Elektroden (7, 8) und ein Elektrolyt (9) angeordnet sind, dadurch gekennzeichnet, dass ein interner Brennstoffspeicher (18, 19) innerhalb des Zellgehäuses (2) vorgesehen ist.
2. Brennstoffzelle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Anode (7) den Brennstoffspeicher (18, 19) umfasst.
3. Brennstoffzelle nach einem der vorgenannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Brennstoffspeicher (18, 19) in einer Gasverteilerstruktur (10) in der Anode (7) vorgesehen ist.
4. Brennstoffzelle nach einem der vorgenannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Brennstoffspeicher (18, 19) ein Speichermetall bzw. eine Legierung aus Speichermetallen umfasst.
5. Brennstoffzelle nach einem der vorgenannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass wenigstens ein Speichermetall wenigstens auf einen Teil der Gasverteilerstruktur (10) der Anode (7) als Beschichtung (18, 19) aufgetragen ist.
6. Brennstoffzelle nach einem der vorgenannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Schichtdicke des Speichermetalls  $< 500$  nm bei einer durchschnittlichen Kanalhöhe und der Verteilerstruktur von  $< 500$   $\mu$ m ausgebildet ist.
7. Brennstoffzelle nach einem der vorgenannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Schichtdicke des Speichermetalls ca. 100 nm bei einer durchschnittlichen Kanalhöhe in der Verteilerstruktur von 200  $\mu$ m aufweist.

8. Brennstoffzelle nach einem der vorgenannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Brennstoffspeicher eine Beschichtung der porösen Elektroden umfasst.

9. Brennstoffzelle nach einem der vorgenannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Brennstoffspeicher Kohlenstoff-Nano-Strukturen umfasst.

10. Brennstoffzelle nach einem der vorgenannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Kohlenstoff-Nano-Strukturen in der Gasverteilerstruktur (10) der Anode (7) vorgesehen sind.

Zusammenfassung:

Es wird eine Brennstoffzelle (1) vorgeschlagen, bei der das kurzfristige Absinken der Brennstoffzellenleistung bei erhöhten Leistungsanforderungen an das System reduziert oder nach Möglichkeit ganz vermieden wird. Dies wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass ein interner Brennstoffspeicher innerhalb des Zellgehäuses (2) vorgesehen wird.

1 / 2

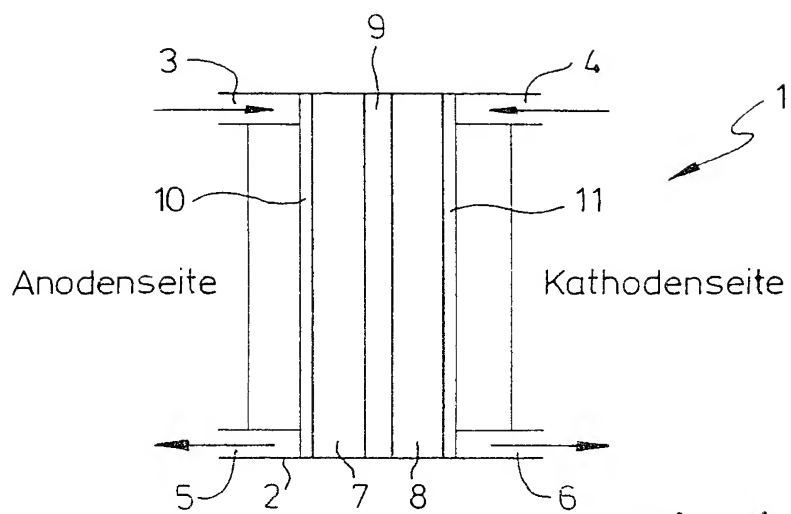


Fig. 1

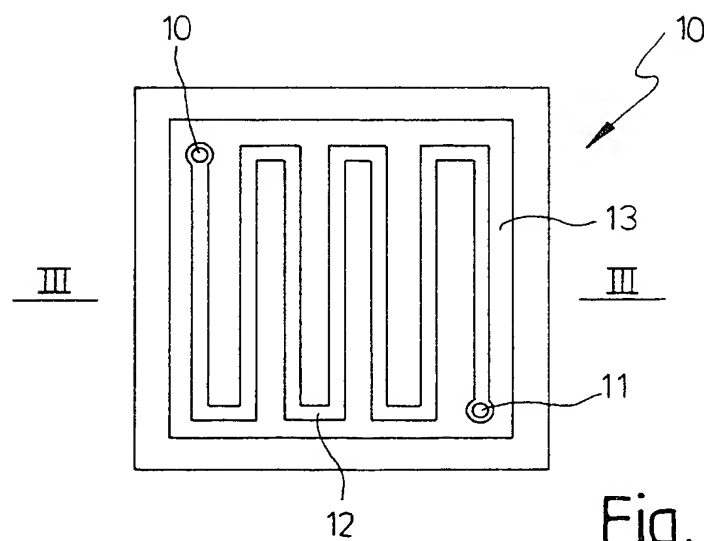


Fig. 2



23 12 00



PAT. 3,957,311

2/2

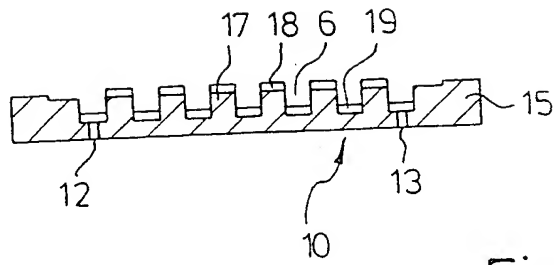


Fig. 3

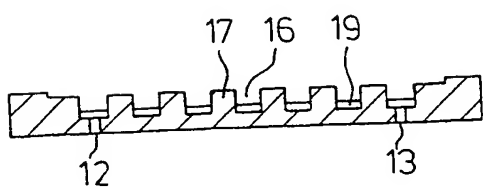


Fig. 4